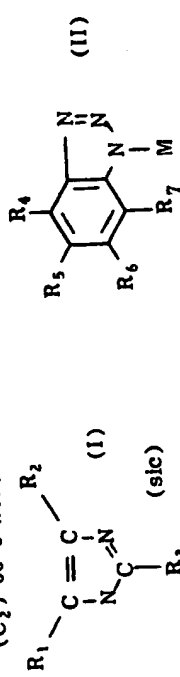


<p>86-165904/26 LION CORP 19.10.84 JP-219791 (17.05.86) C11d-07/52 D081-01-704 Dry cleaning compsn. protecting metal parts in appis. - comprises halogenated hydrocarbon surfactant and mixt. contg. imidazole cpd. and benzotriazole cpd. C86-071191</p>	<p>E13 G04 (E19) E(6-D8, 7-D9C) G(4-B8) R₄ - R₇ = each H or lower alkyl; and M is H or alkali metal. ADVANTAGES The dry cleaning compsn. has high washing power and protects metal parts in distillator to inhibit dissolution of metal and to prevent the colorisation and deterioration of the solvent. MATERIALS (A) is pref. (dichloroethane, 1,1,1- or 1,1,2-trichloroethane, tetrachloroethylene or tetrachloromethane. (B) is a cationic, a nonionic, an anionic or an amphoteric surfactant (C₁) is pref. imidazole, 2-methyl-, 2-ethyl- or 2-ethyl-4-methyl imidazole. (C₂) is pref. 1,2,3-benzotriazole or an alkali metal salt thereof, 4-methyl- or 5-methyl benzotriazole. The cleaning compsn. is blended opt. with a solubiliser or a stabiliser (e.g. methyl alcohol, 2-propanol, polyethylene glycol, diethylene glycol monobutyl ether, n-hexane, methyl isobutyl ketone, etc.). J61098798-A*</p>
<p>NOT 19.10.84 J6 1098-798-A Dry cleaning compsn. comprises essentially (A) a halogenated hydrocarbon; (B) a surfactant; and (C) a mixt. comprising (C₁) 70-95 wt. % of imidazole cpd. of formula (I) and (C₂) 30-5 wt. % of benzotriazole cpd. of formula (II)</p>	<p></p> <p>R₁ - R₃ = each H or lower alkyl;</p>

IMIDAZOLE BENZOTRIAZOLE

EXAMPLE

A dry cleaning compsn. was prepd. from ammonium alkylbenzenesulphonate (10 wt. %), Na phosphate of polyoxyethylene oleyl ether (P : 6) (10 wt. %), 2-methyl imidazole (0.35 wt. %), 1,2,3-benzotriazole (0.15 wt. %), tetrachloroethylene (74.5 wt. %) and ethylene glycol monobutyl ether (5 wt. %).

It had a washing power of 86% (calculated as the ratio of difference in the reflectivity of sample cloth before or after cleaning per difference of white control cloth before and after washing), a refouling inhibiting power of 99% (measured as the ratio of reflectivity of white wool textiles before and after washing) and did not attach substantially any Zn and Cu or did not colour the cleaning compsn.

When 0.05 wt. % of 1,2,3-benzotriazole was eliminated and 0.05 wt. % of the imidazole was added to the cleaning compsn., a washing power of 75%, a refouling inhibiting power of 91% and corrosion or discolouration were observed.
(6ppw59JWDwgNo0/0).

J61098798-A

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭61-98798

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月17日

C 11 D 7/52
D 06 L 1/04

6660-4H
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 ドライクリーニング用洗浄剤組成物

⑰ 特 願 昭59-219791

⑱ 出 願 昭59(1984)10月19日

⑲ 発 明 者 三 浦 正 志 市原市辰巳台東1-7-1

⑳ 発 明 者 小 熊 政 之 千葉市稲毛町4丁目1350 第3稲毛ハイツ28棟512号

㉑ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

㉒ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

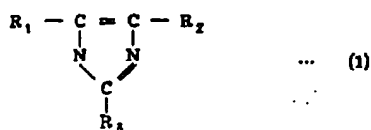
明 細 書

1. 発明の名称

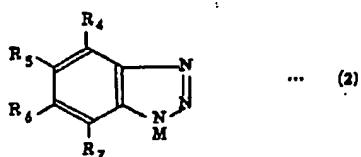
ドライクリーニング用洗浄剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. ハロゲン化炭化水素と界面活性剤とを含有するドライクリーニング用洗浄剤組成物において、下記一般式(1)



(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は互に同じでも異なってもよい。)で示されるイミダゾール化合物と、下記一般式(2)



(但し、 R_4 乃至 R_7 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を示し、 R_4 乃至 R_7 は互に同一でも異なってもよい。また、 M は水素原子又はアルカリ金属を示す。)

で示されるベンゾトリアゾール化合物とを重量比として70:30~95:5の割合で添加してなることを特徴とするドライクリーニング用洗浄剤組成物。

2. イミダゾール化合物とベンゾトリアゾール化合物との合計添加量が組成物全体の0.5~3重量%である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 界面活性剤の添加量が組成物全体の5~30重量%である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はハロゲン化炭化水素を溶剤とするドライクリーニング用洗浄剤組成物に関し、更に詳述すると洗浄力、再汚染防止力が高い上、金属保護性に優れ、ドライクリーニング溶剤への金属の溶

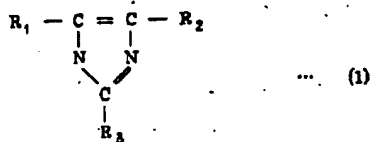
出が防止されてその分解劣化が抑制され、洗浄性能の低下の防止されたドライクリーニング用洗浄剤組成物に関する。

従来技術及びその問題点

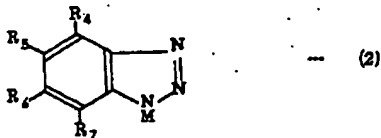
従来より、ドライクリーニング用の溶剤としてはハロゲン化炭化水素が汎用されているが、一般にハロゲン化炭化水素は熱分解や酸及び金属塩化物の存在下で縮合反応、酸化反応が起り易く、劣化が生じ易い。また特に、水に接触した場合、その劣化は改しくなる。ドライクリーニングにおいては、通常高温下で溶剤を蒸留し、リサイクル使用するものであり、また溶剤には被洗物等から水分が混入し易い上、ドライクリーニング用洗浄機の金属部品から金属分が溶出し易く、ハロゲン化炭化水素を劣化させる条件が顕著である。このためドライクリーニング溶剤としてハロゲン化炭化水素を使用した場合、その分解劣化が非常に生じ易い。そしてその結果として、洗浄力、再汚染防止力等の洗浄性能が低下し、被洗物を劣化させると共に、ドライクリーニング用洗浄機の金属部品

を洗浄性能を有し、かつ洗浄工程中での溶剤蒸留設備においても洗浄機の金属部品を確実に保護し、これら金属部品からの金属分の溶出を抑制して溶剤の変色、劣化を防止し、洗浄性能を安定して保持させることについて鋭意検討を行なった結果、上記洗浄剤組成物に特定のイミダゾール化合物とベンゾトリアゾール化合物とを特定比率で添加した場合、上記目的が達成されることを知見した。

即ち、下記一般式(1)



(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は互に同じでも異なってもよい。)で示されるイミダゾール化合物と、下記一般式(2)



を更に改しく侵食するという問題を生じさせる。

このために従来、このようなハロゲン化炭化水素の分解劣化を抑制する目的でハロゲン化炭化水素に程々の添加剤を添加することが提案されている(特開昭54-157107号、同55-112300号、同57-192322号、特公昭46-4562号、同58-9088号等)が、これらの方法は、高温下で溶剤を蒸留し、リサイクル使用するという使用法を採用した場合、必ずしも十分な効果がなく、それ故ドライクリーニング溶剤のように界面活性剤、それに水を必然的に含有するハロゲン化炭化水素系を洗浄性能を阻害することなく確実に安定化し、高温下で蒸留し、溶剤をリサイクル使用した場合でも溶剤を劣化させることのないドライクリーニング用洗浄剤組成物が望まれていた。

発明の概要

本発明者らは、上記事情に鑑み、ハロゲン化炭化水素を溶剤とし、これに界面活性剤を加えたドライクリーニング用洗浄剤組成物において、良好

(但し、 R_4 乃至 R_7 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を示し、 R_4 乃至 R_7 は互に同一でも異なってもよい。また、 M は水素原子又はアルカリ金属を示す。)で示されるベンゾトリアゾール化合物とを重量比として70:30~95:5の割合でハロゲン化炭化水素と界面活性剤とを含むドライクリーニング用洗浄剤組成物に添加した場合、優れた洗浄力、再汚染防止力を発揮し、イミダゾール化合物、ベンゾトリアゾール化合物を添加しないものより高い洗浄性能を有すると共に、金属保護性能が顕著で、溶剤蒸留設備においても洗浄機の金属部品を保護し、ハロゲン化炭化水素の劣化による変色を防止し、それ故溶出する金属、溶剤の着色によって引き起こされる洗浄性能の低下を防止し得、従ってこの洗浄剤組成物がドライクリーニング用として優れた特性を有していることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

発明の構成

本発明に係るドライクリーニング用洗浄剤組成

物は、ハロゲン化炭化水素、界面活性剤、前記(1)式で示されるイミダゾール化合物、及び(2)式で示されるベンゾトリアゾール化合物を含有してなるものである。

ここで、ハロゲン化炭化水素としては、少なくとも1個の塩素原子を含むものが好適に使用でき、具体的にはクロルエタン、ジクロルメタン、1,1,1-トリクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、テトラクロルエチレン、テトラクロルメタンなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を組合せて用いることができる。

また、界面活性剤としては、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤等が使用でき、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して前記ハロゲン化炭化水素に添加し得る。具体的には、カチオン界面活性剤として、ジ長鎖アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルアミンパラトルエンスルホン酸塩、モノ長鎖アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ長鎖アルキ

ルジエチルアンモニウムエトサルフェート塩などが挙げられ、非イオン界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンポリプロピレングリコール、脂肪族ジエタノールアミド、ポリアルキレンアルキルエーテルなどが挙げられる。また、アニオン界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、石油スルホネート、ポリアルキレンアルキルエーテルサルフェート塩、ポリアルキレンアルキルエーテルりん酸塩などが例示され、両性界面活性剤としてはアルキルアミノオキシド、ベタイン型、イミダゾリン型、アミドアミン型両性界面活性剤などが例示される。

なお、上記界面活性剤の使用量は、洗浄効果の点から組成物全体の5〜30多(重量多、以下同じ)、特に8〜20多とすることが好ましい。

本発明の組成物には、上述したように(1)式のイミダゾール化合物及び(2)式のベンゾトリアゾール化合物を添加するものであるが、イミダゾール化合物としては(1)式において R_1 、 R_2 、 R_3 が水素原

子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基であるものが好ましく、具体的にイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上が添加し得る。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、(2)式において $R_4 \sim R_7$ が水素原子、メチル基、エチル基であるものが好ましく、具体的には1,2,3-ベンゾトリアゾール及びそのアルカリ金属塩、4-メチルベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾールなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上が使用し得る。

この場合、イミダゾール化合物とベンゾトリアゾール化合物とは重量比として70:30〜95:5の比率で添加することが必要である。イミダゾール化合物が上記比率よりも少ない場合及び多い場合は、いずれも洗浄性能が劣る上、金属保護性が劣り、本発明の目的が達成されない。

また、イミダゾール化合物とベンゾトリアゾール化合物とは、本発明の目的を更に確実に達成さ

せるため、その合計添加量が0.3〜3多、特に0.5〜2.5多となるように添加することが好ましい。

本発明の組成物は、上記成分に加えて必要によりメチルアルコール、2-プロパノール、ポリエチレングリコールなどのアルコール類、ジエチレングリコールモノアテルエーテルなどのエーテル類、 n -ヘキサンなどの炭化水素、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、その他の成分を可溶化剤、液体安定性向上剤、バランス溶剤等として配合し得る。

本発明組成物は、通常のドライクリーニング用洗浄剤組成物と同様にして使用することができ、また本発明組成物を用いたドライクリーニング法も通常のクリーニング法を採用し得る。

発明の効果

本発明のドライクリーニング用洗浄剤組成物は、ハロゲン化炭化水素と界面活性剤とを含む組成物に(1)式のイミダゾール化合物と(2)式のベンゾトリアゾール化合物とを特定比率で添加したことによ

り、高い洗浄力及び再汚染防止力を発揮すると共に、高温下にさらされる洗浄機の蒸留器部分の金属を洗浄と同時に保護し、金属の溶出等による溶剤の変色を防止し、優れたドライクリーニングを行なうことができる。

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

〔実施例、比較例〕

第1、2表に示すドライクリーニング用^剤洗浄組成物を製造し、その洗浄力、再汚染防止力、金属保護性、溶剤変色度を下記方法により試験し、ドライクリーニング用洗浄剤としての適性を評価した。結果を第1、2表に併記する。

試験方法

(1) 洗浄力

組成物をドライクリーニング溶剤（組成物の製造に用いた溶剤と同じもの、以下同様）にて濃度0.5%に希釈し、これに油化学協会カーボン汚垢が付着したウールの汚染布（5×5cm）

ラスコに入れる。次いで、表面をよく研磨し、充分に洗浄し、乾燥した亜鉛試験片（JIS H4321（アエンパン）、2×13×50mm）又は銅試験片（JIS H3100（C1100P）、2×13×50mm）を前記混合液の気相及び液相にそれぞれ各2個設置する。丸底フラスコの上部に冷却管を取り付け、110℃で48時間連続加熱を行なう。その後、試験片を取り出し、その表面状態を下記基準により判定することによって金属保護性を評価すると共に、フラスコ内の試験液の状態を下記基準により判定することによって溶剤変色度を評価した。

評価基準

金属保護性

- 1：試験片全面にわたって強く腐食又は変色する。
- 2：部分的に強く又は全面的に強く腐食又は変色する。
- 3：部分的に僅かに腐食又は変色する。
- 4：殆んど変化しない。

溶剤変色度

- ×：溶剤の着色が著しい。
- △：溶剤は僅かに変化する。

を入れ、scrub-o-meter 洗浄機にて25℃、

10分間洗浄した後、色差計（日本電色社製）により汚染布の洗浄前後の反射率を測定し、次式から洗浄力を求めた。

$$\text{洗浄力}(\%) = \frac{\text{汚染布洗浄後の反射率} - \text{汚染布反射率}}{\text{汚染前の白布の反射率} - \text{汚染布反射率}} \times 100$$

(2) 再汚染防止力

組成物をドライクリーニング溶剤にて濃度0.5%に希釈し、これに油化学協会カーボン汚垢が付着したウールの汚染布（5×5cm）と白ウール布（5×5cm）とを入れ、scrub-o-meter 洗浄機にて汚染布と白布を同時に25℃で10分間処理した後、色差計により白布の処理前後の反射率を測定し、次式から再汚染防止力を求めた。

$$\text{再汚染防止力}(\%) = \frac{\text{処理後の白布の反射率}}{\text{処理前の白布の反射率}} \times 100$$

(3) 金属保護性及び溶剤変色度

組成物60ml、ドライクリーニング溶剤180ml、水60mlを混合し、これを500ml丸底フ

◎：溶剤の変色は殆んど全くない。

(4) 総合評価

上記の各試験結果を総合し、ドライクリーニング用洗浄剤としての適性を下記基準により評価した。

×：性能上ドライクリーニング用洗浄剤としての適性を欠く。

△：一部の性能に問題がある。

◎：洗浄力再汚染防止力、金属保護性、溶剤変色度の性能がバランスしており、特に良好。

第 1 表

成 分	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
POEヤシ(F:2)ノラトルエンスルホン酸塩	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%			
POEヤシ(F:4)リン酸塩										10%	10%	10%
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	2	2
イミダゾール	0.45	0.4	0.35	0.9	0.8	0.7	2.7	2.4	2.1			
2-メチルイミダゾール										1.0	0.5	2.1
1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.05	0.1	0.15	0.1	0.2	0.3	0.3	0.6	0.9	0.2	0.2	0.9
1,1,1-トリクロロエタン	75.5	75.5	75.5	75.0	75.0	75.0	73.0	73.0	73.0	86.8	87.3	85.0
ポリエチレングリコール(DP:3)	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
2-プロパノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
洗 淨 力 (%)	86	86	86	86	86	86	85	85	85	85	85	85
再汚染防止力(ウール) (%)	99	99	99	99	99	99	99	98	97	99	99	97
金属保護性	亜鉛	3/4	3/4	3/4	4/4	4/4	4/4	4/3	4/3	4/4	4/4	4/4
(気相/液相)	銅	4/3	3/4	3/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4	4/4
溶 剤 変 色 度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総 合 評 価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

第 1 表 (続き)

成 分	比 較 例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
POEヤシ(F:2)ノラトルエンスルホン酸塩	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%
POEヤシ(F:4)リン酸塩											
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イミダゾール	0.5	1.0	3.0				0.25	0.15	0.05	1.5	0.9
2-メチルイミダゾール											
1,2,3-ベンゾトリアゾール				0.5	0.9	2.0	0.25	0.35	0.45	9.5	2.1
1,1,1-トリクロロエタン	75.5	75.0	73.0	75.5	75.1	74.0	75.5	75.5	75.5	73.0	73.0
ポリエチレングリコール(DP:3)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2-プロパノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
洗 淨 力 (%)	75	75	74	75	75	74	75	75	75	74	74
再汚染防止力(ウール) (%)	91	91	91	90	90	90	91	91	90	90	90
金属保護性	亜鉛	2/1	2/1	2/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	2/1	2/1
(気相/液相)	銅	1/1	1/1	1/1	1/2	1/2	2/2	1/1	1/1	1/2	2/2
溶 剤 変 色 度		×	×	△	×	×	△	×	×	△	△
総 合 評 価		×	×	△	×	×	△	×	×	×	△

第 2 表

成 分	実 施 例							
	13	14	15	16	17	18	19	20
アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム					10%	10%	10%	10%
POEノニルフェニルエーテル(̄:6)	10	10	10	10				
アミドアミン両性*					20	20	20	20
2-メチルイミダゾール	0.35	0.95	1.0	1.7				
2-エチル-4-メチルイミダゾール					0.28	0.8	0.9	2.3
1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.15	0.05	0.2	0.3				
4-メチルベンゾトリアゾール					0.12	0.2	0.1	0.7
1,1,1-トリクロルエタン								
テトラクロルエチレン	74.5	74.0	73.8	73.0				
ジクロルメタン					69.8	69.0	69.0	67.0
エチレンジクロルモノプロパテルエーテル	5	5	5	5				
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
洗 淨 力 (%)	87	87	87	87	84	84	84	84
再汚染防止力(ウール)(%)	97	97	97	97	95	95	95	95
金属保護性 亜鉛	3/4	4/4	4/4	4/4	3/4	4/4	4/4	4/4
(気相/液相) 銅	4/3	4/3	4/4	4/4	4/3	4/4	4/3	4/4
耐 剥 離 色 度	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 合 評 価	○	○	○	○	○	○	○	○

* N-(N'-ヘイドロキシ-N'-カルボキシエテルアミノエテル)ラウリルアミドナトリウム塩

第 2 表 (続き)

成 分	比 較 例											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
POEオレイルエーテルリン酸ナトリウム				10%	10%	10%			10%	10%	10%	10%
POEノニルフェニルエーテル(̄:6)	10	10	10				10	10				
アミドアミン両性*				20	20	20			20	20	20	20
2-メチルイミダゾール	0.5	1.0	2.0									
2-エチル-4-メチルイミダゾール									0.1	0.2	1.5	0.3
1,2,3-ベンゾトリアゾール							1.0	1.0				
4-メチルベンゾトリアゾール				0.5	1.0	3.0			0.4	0.8	1.5	5.0
1,1,1-トリクロルエタン									69.5			67.0
テトラクロルエチレン	74.5	74.0	73.0				79.0			69.0		
ジクロルメタン				69.5	69.0	67.0		79.0			67.0	
エチレンジクロルモノプロパテルエーテル	5	5	5									
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
洗 淨 力 (%)	77	77	77	74	74	74	77	77	74	74	74	74
再汚染防止力(ウール)(%)	90	90	90	90	91	91	91	90	91	91	91	91
金属保護性 亜鉛	2/1	2/1	2/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	2/1
(気相/液相) 銅	1/1	1/1	1/1	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/1	1/1	1/2	2/2
耐 剥 離 色 度	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	△	△
耐 合 評 価	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	△	△

* N-(N'-ヘイドロキシ-N'-カルボキシエテルアミノエテル)ラウリルアミドナトリウム塩

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.